

⑤ Int. Cl.²
C 10 L 3/00//
C 07 C 53/22
C 07 C 69/54
C 07 C 87/08

⑤ 日本分類
17 B 0
16 B 311
16 B 61
16 B 631.11

⑨ 日本国特許庁

⑪ 特許出願公告

昭51-34841

特 許 公 報

④ 公告 昭和 51 年(1976) 9 月 29 日

庁内整理番号 6946-46

発明の数 3

(全 4 頁)

1

④ ガス付臭剤の製法

① 特 願 昭 4 7 - 1 0 3 9 6

② 出 願 昭 4 7 (1 9 7 2) 1 月 2 8 日

公 開 昭 4 8 - 7 9 8 0 4

④ 昭 4 8 (1 9 7 3) 1 0 月 2 6 日

⑦ 発 明 者 黒木正章

川崎市上布田 7 6 6 の 1 1

同 土方尚

春日部市南中曽根 3 1 8 の 2 5 3

同 斎藤功

川崎市千歳新町 6

⑧ 出 願 人 東京瓦斯株式会社

東京都中央区八重洲 1 の 2 の 1 6

④ 代 理 人 弁理士 大橋弘

⑥ 特許請求の範囲

1 n-吉草酸 10~50 重量% に対しアクリル酸エチルを 90~50 重量% の割合にて混合して成るガス付臭剤の製法。

2 n-吉草酸 70~10 重量% に対してトリエチルアミンを 30~90 重量% の割合にて混合して成るガス付臭剤の製法。

3 n-吉草酸とトリエチルアミンを等量程度で混合した 70~20 重量% のものに対してアクリル酸エチルを 30~80 重量% の割合にて混合して成るガス付臭剤の製法。

発明の詳細な説明

この発明は、無臭の燃料ガスに特有の臭気付着させ、密閉された容器あるいは導管などから漏洩するガスを検知するために使用するイオウを全く含有しないガス付臭剤に関する。

この発明は、家庭用および工業用の目的に使用することができるすべての型の天然ガスのほか、合成燃料ガスにも適用される。例えば、下記のようなガスの漏洩がパイプライン、あるいは貯蔵容器などから発生した場合ただちに検知できるよう

に、この付臭剤が天然ガス、石灰ガス、水性ガス、発生炉ガス、ブタン、プロパン、エチレン、プロペン、ブテン、アセチレンおよびその他の燃料ガスに添加される。

5 この発明は、最近わが国で具体化しつつある、LNG (液化天然ガス) による燃料ガスのメタン化に際し、イオウ化合物その他の不純物を全く含まないという LNG の優れた特性を損うことなく、しかも安全に導管輸送するためのガス付臭剤の開発とその使用法に関する研究に基づいている。

わが国より数年早く天然ガス化を実施している欧米諸国では、天然ガス化に際して製造ガスの付臭剤として使用する THT (テトラヒドロチオフェン) を検討したが、マスキング現象によつて導管の末端で臭いを感じないことを発見し、新しい型の付臭剤の開発を行つている。その結果、天然ガスの付臭剤としては TBM (トープチルメルカブタン)、および DMS (ジメチルサルファイド) を単味または混合して使用することが最も効果的であることを確認し、実用に供しているようである。

英国では LNG の導入を機会に THT とは全く別の新しい付臭剤を開発しかけたが、途中で北海の天然ガスが発見されたため、全ての導管供給ガスを北海の天然ガスと同じ臭いに統一すべく、TBM を添加する技術を確立した。しかし、わが国の天然ガス化は、国内の資源状況から判断してその大部分が海外から輸入される LNG で賄われることになり、その場合液化工程で不純物をほとんど完全に除去した LNG の「清潔なガス」という特徴を生かして利用することは極めて重要である。しかもわが国では欧米諸国に比較して、ガス燃料を室内で直接焚く機会が多いため、保安のために義務づけられているガス付臭剤も、可能な限り低量化することが望ましいし、またそうすることによつて LNG の特質を十分に生かせるわけである。

この種のガス付臭剤としては、欧米諸国をはじ

3

4

めわが国でも、THT、TBM、DMS、エチルメルカプタン、メチルメルカプタンなどの有機イオウ化合物が、極微量添加するだけでガスの存在を検知させるに足る臭強度と臭質とを有するため、それらを単味ないしは混合の状態で使用している。5 一般的には各種の有機化合物中でも最も閾濃度（臭気を感じできる最低濃度）の低いTBMに対し、混合効果でさらに臭強度を高めるDMSを適当な割合で混合した付臭剤が開発・販売され、ガスへの添加量をより微量化する対策が行なわれて 10 いる。

この発明では、LNGを再ガス化して得られる不純分を全く含まない天然ガスに対し、その特性を損うことなく着臭できる、イオウ分を全く含まない新しい型の付臭剤を開発すべく、物性的にガ 15 ス付臭剤として使用が可能と予想される数十種の

イオウを含まない有機化合物について検討した。簡単な臭強度試験法として、有臭の有機化合物を無臭のエチレングリコールで希釈し、閾濃度となる希釈倍率から付臭剤としての使用の可否を判定した結果、メチルアミン、トリメチルアミン、ジメチルアミン、n-吉草酸、n-酪酸、i-ブチルアルデヒド、アクリル酸エチルが優れていることを認め、これらについて無臭室法による精密な臭強度試験を行なった。

この臭強度の試験は、十分に訓練された数名のパネルにより感覚的に測定するため、試験には表 1 に示すガス付臭の臭強度基準（日本瓦斯協会、38技第92号）を使用した。これは英国ガス庁が研究過程で設定したピリジン濃度とほぼ表 1 のように対応する。

表 1 臭強度の基準

日 本 瓦 斯 協 会		英 国 ガ ス 庁		
臭強度	臭いの定義	臭強度	臭いの定義	相当する空気中のピリジン mg/m^3
A	無 臭	0	無 臭	0
B	かすかに臭う	$\frac{1}{2}$	ごく弱い臭い—感知限界	0.42
C	感じる	1	弱い臭い	0.65
D	よく感じる	2	やや強い臭い—警戒レベル	1.5
E	弱い臭い	3	強い臭い	3.5
F	やや強い臭い	4	大変強い臭い	8.5
G	強 臭	5	最高の臭い—嗅覚の限界	20

無臭室における臭強度試験の結果、漏洩ガスの 35 存在が「よく感じる」Dとなる付臭剤濃度は、n-吉草酸（ $0.010\text{mg}/\text{ml}$ ）、トリメチルアミン（ $0.012\text{mg}/\text{ml}$ ）、アクリル酸エチル（ $0.017\text{mg}/\text{ml}$ ）、n-酪酸（ $0.018\text{mg}/\text{ml}$ ）、メチルアミン（ $0.050\text{mg}/\text{ml}$ ）、ジメチルアミン（ $0.080\text{mg}/\text{ml}$ ）、40 イソブチルアルデヒド（ $0.11\text{mg}/\text{ml}$ ）、トリエチルアミン（ $0.20\text{mg}/\text{ml}$ ）となつた。

臭いは物質固有の特性に属するものである以上、イオウを全く含まない新しい付臭剤は、上記の物

質を単味ないしは混合して使用せざるを得ない。しかし、付臭剤として上記物質を使用するには、水溶性、土壌吸着性、鉄錆による吸着、金属腐蝕等に関する適性試験の結果も同時に考慮されなければならない。

表 2 は上記各種物質の付臭剤としての適性を、現在わが国で最も広範に使用されているガス付臭剤であるTHT（テトラヒドロチオフェン）と比較したものである。これらのうち、水溶性がTHTに比して極めて大きいアミン類はガス付臭剤とし

5

6

表 2 適正試験結果 (THT対比)

物質名	試験項目			
	水溶性	土壌吸着性	鉄錆による吸着	金属腐蝕 (鋼鉄)
n-吉草酸	同程度	小	やゝ大	大
トリメチルアミン	きわめて大	大	大	小
アクリル酸エチル	同程度	同程度	やゝ大	小
n-酪酸	きわめて大	同程度	大	大
メチルアミン	きわめて大	やゝ大	大	同程度
ジメチルアミン	きわめて大	やゝ大	やゝ大	小
イソブチルアルデヒド	やゝ大	同程度	やゝ大	やゝ大
トリエチルアミン	同程度	やゝ大	大	小

て全く対象となり得ず、イソブチルアルデヒドおよびアクリル酸エチルはTHTとはゝ同等の特性を有しながらも、臭質の点から単味での使用は極めて難しい。またn-吉草酸は良質・臭強度の点では付臭剤としてかなり優れた性質を有しているが、金属に対する腐蝕が激しく、単味で付臭剤として使用することは困難である。

この発明は、単味では付臭剤として使用できない、n-吉草酸に他物質を混合・希釈することにより、臭質・臭強度という本質的な特性を低下させることなく、金属腐蝕を抑制し、ガス付臭剤としての特性をより高めたことである。すなわち、n-吉草酸の金属腐蝕性を抑え、かつ臭強度を低下させない有機溶媒を検討した結果、トリエチルアミンおよびアクリル酸エチルが極めて効果の高いことを確認した試験結果に基づいている。

アクリル酸エチルおよびトリエチルアミンのn-吉草酸に対する腐蝕抑制効果を表3に示す。試験方法は、研磨した鋳物製テストピースを混合付臭剤の25℃飽和蒸気中で腐蝕させ、黒褐色に腐蝕した表面の面積がn-吉草酸の飽和蒸気中で1日後に腐蝕された面積と等しくなるのに要する日数で測定した。

アクリル酸エチルの場合、n-吉草酸に対して50重量%程度入ると、腐蝕抑制の効果がかなり顕著となるが、トリエチルアミンの場合、n-吉草酸に50重量%入ると全く腐蝕が起らない特徴

がある。したがって臭質の点ではガス付臭剤としてやゝ不満足な点もあるが、その他の特性におい

表 3 希釈溶媒による腐蝕抑制効果

希釈溶媒 n-吉草酸 の希釈率(%)	エタノール	アクリル酸エチル	トリエチルアミン
0	1日	1日	1日
10	1.4	1.8	4
20	2	3	16
30	3	6	63
40	4	10	180
50	5.5	17	腐蝕せず
60	8	30	"
70	11	54	"
80	15	95	"
90	22	170	"
100	腐蝕せず	腐蝕せず	"

40. n-吉草酸、トリエチルアミン混合物は極めて優れたガス付臭剤といえる。

また、腐蝕の点ではやゝトリエチルアミンとn-吉草酸の混合付臭剤に劣るが、n-吉草酸、アクリル酸エチルの混合物も現在一般に使用されて

7

いる有機イオウ化合物を主体とする付臭剤と腐蝕性は同程度であり、実用上は全く問題がない。しかもこの付臭剤は臭強度が高く、臭質がガス付臭剤に向いており、極めてガスの漏洩を検知しやすい特徴があり、総合的にはむしろ優れている。

上記2種の付臭剤はそれぞれ単独に特徴を有し、このまゝでも十分に付臭剤として使用できるが、アクリル酸エチルの臭強度、臭質によるn-吉草酸の臭質の改良と、トリエチルアミンによるn-吉草酸の腐蝕抑制とを同時に行なうn-吉草酸、アクリル酸エチルおよびトリエチルアミンの3種混合物は、ガス付臭剤として具備すべき全ての性質を十分に備えている。この場合、n-吉草酸とトリエチルアミンとは常に等量混合することが腐蝕抑制の点からは効果的であり、アクリル酸エチルは臭質の点から全体の30~80重量%が適当

8

である。

こうした実験事実に基づき、n-吉草酸(20重量%)、アクリル酸エチル(60重量%)およびトリエチルアミン(20重量%)の混合付臭剤を調製試作し、ガス1立方メートルに10mgの割合で添加し、ガス供給導管で試験した結果、漏洩ガスが確実に検知できることを確認した。

上記の実施例から、本発明の付臭剤は現在使用されている一般的なガス付臭剤よりも臭強度が高く、しかもイオウ化合物等を一切含まない全く新しいひのであり、不純物を全く含まない高品位の天然ガスの特性を十分に生かす上で必須のものであり、また天然ガス化に要求される技術的要請に十分応えられると共に各種燃料ガスの付臭剤として有効に使用できる効果がある。